

## 218. Phthalimido-nitren II<sup>1)</sup>. *cis*- und *trans*-2,3-Dimethyl-1-phthalimido-aziridin. Synthese und Solvolysen<sup>2)</sup>.

von Lienhard Hoesch<sup>3)</sup> und André S. Dreiding

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, 8001 Zürich

(9. VII. 75)

**Phthalimido-nitrene II<sup>1)</sup>. *cis*- and *trans*-2,3-Dimethyl-1-phthalimido-aziridine. Synthesis and Solvolytic Reactions<sup>2)</sup>.** *Summary.* The addition of phthalimido-nitrene (2), generated by lead tetraacetate oxidation of N-amino-phthalimide (1), to *cis*- and *trans*-2-butene gave stereospecifically *cis*- 3 and *trans*-2, 3-dimethyl-1-phthalimido-aziridine 4 respectively. Acetolysis converted the *cis*-aziridine 3 slowly and the *trans*-aziridine 4 rapidly, again stereospecifically, to *threo*-7 and *erythro*-O-acetoxy-3-phthalimidoamino-2-butanol (8) respectively. The velocity relation of the two acetolyses is considered to be due to a difference in steric release on the way to the transition state of a S<sub>N</sub>2-type reaction. Acid-catalysis converted 7 to *threo*-11 and 8 to *erythro*-3-(N-acetyl-N-phthalimido-amino)-2-butanol (12). The equilibria in this acetyl migration between oxygen and nitrogen (*threo*-pair 7:11 = 65:35; *erythro*-pair 8:12 = 91:9) are rationalized on steric grounds.

The hydrolyses of 3 and 4 were equally stereospecific, leading to *threo*-9 and *erythro*-3-phthalimidoamino-2-butanol (10) respectively. These two compounds 9 and 10 were also available by reacting phthalimide (23) respectively with *threo*-17 and *erythro*-3-hydrazino-2-butanol (18) which in turn were prepared by hydrazinolysis of *cis*-13 and *trans*-2, 3-dimethyloxirane (14) respectively. A N-phthaloyl to N,N'-phthaloyl rearrangement (possibly base catalyzed) was observed, which converted 9 and 10 to *threo*-19 and *erythro*-(N,N'-phthaloyl)-3-hydrazino-2-butanol (20) respectively.

It is of interest that in the compounds discussed above the NMR.-coupling (in deuterio-trichloromethane) between H-C(2) and H-C(3) is larger ( $J = 6-9$  Hz) in the *threo*-series than in the *erythro*-series ( $J = 2-3$  Hz). This shows a depopulation of the conformers 21a and 22a with *anti*-periplanar arrangement of the hetero substituents, rationalizable by intramolecular hydrogen bonds in the conformers 21b  $\rightleftharpoons$  21c and 22b  $\rightleftharpoons$  22c. This is confirmed by the observation that the stereomeric pairs 19/20 and 9/10 show equal coupling between H-C(2) and H-C(3) ( $J = 8/8$  and 6.6/7 respectively) when the NMR.-spectra were measured in hexadecuterio-dimethylsulfoxide, a solvent which can compete with intramolecular hydrogen bonding.

An attempt is made to rationalize why the NMR.-chemical shifts in deuterio-trichloromethane of H-C(2) and H-C(3) in the *threo*-series lie at higher fields than those in the *erythro*-series, the exception again being the 19/20 pair, measured in hexadecuterio-dimethylsulfoxide.

**1. Einleitung.** – Bleitetraacetat-Oxydation von N-Aminophthalimid 1 in inerten Lösungsmitteln ergibt intermediär das Phthalimido-nitren 2 [1] (vgl. Schema 1). Zum Studium seiner Eigenschaften und seines potentiellen präparativen Nutzens haben wir vor einigen Jahren damit begonnen, es in Gegenwart von Olefinen zu erzeugen [2].

Zu Beginn unserer Bearbeitung des Nitrens 2 waren Aziridinbildungen durch Addition von Carbonyl-nitrenen [3], Alkoxy-carbonyl-nitrenen [4], des Cyano-nitrens [5] und eines N-Acylamino-nitrens [6] an Olefine bekannt. Inzwischen hat man diesen Reaktionstyp auch mit Aryl-nitrenen [7], einem Amino-nitren [8] und mit Alkoxy-nitrenen [9] beobachtet.

<sup>1)</sup> Teil I, siehe [1].

<sup>2)</sup> Teilweise vorgetragen in der Versammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in St. Gallen am 4. Oktober 1969 und in vorläufiger Form veröffentlicht [2].

<sup>3)</sup> Teilweise aus der Dissertation von J. Hoesch, Zürich 1974.



des *trans*-2,3-Dimethyl-1-phthalimido-aziridins **4** durch die aus der Reduktion des Bleitetraacetats stammende Essigsäure zu verhindern.

Die beiden Aziridine, *cis*-**3** bzw. *trans*-**4**, wurden in sehr hoher sterischer Einheitlichkeit (> 95%) unter Erhaltung der Konfigurationsbeziehungen, *cis* bzw. *trans*, der eingesetzten Olefine gebildet; die NMR.-Analyse der rohen Aziridine zeigte keinerlei Signale des jeweils diastereomeren Addukts. *Anderson et al.* [12] haben daher in Übereinstimmung mit der Theorie [4] einen Triplett-Zustand des reagierenden Nitrens **2** ausgeschlossen und diese Reaktionen als solche von **2** im Singulett-Zustand interpretiert. Nach einer analogen Überlegung [10] könnte man auch die protonierte Form des Nitrens **2** [1] als reaktive Spezies hier ausschliessen.

Solange jedoch bei Amido-nitrenen keine Dualität des Verhaltens wie z.B. bei den Alkoxy-carbonyl-nitrenen [4] beobachtet wird, erscheint es fraglich, ob eine Diskussion des elektronischen Zustands von Amido-nitrenen in diesen Reaktionen überhaupt sinnvoll ist. Darüber hinaus vermag selbst unter der Annahme einer potentiellen Singulett/Triplett-Alternative die Schlussfolgerung auf einen Singulett-Zustand der reagierenden Amido-nitrene aufgrund der *syn*-Stereospezifität bei Additionen an Olefine solange nicht zu überzeugen, als nichts über die Aktivierungsenergien einer Konformationsänderung in den als Zwischenprodukten zu postulierenden Diradikalen (bei Addition von **2** im Triplett-Zustand) bzw. in den intermediären Carbenium-Ionen (bei Addition des protonierten **2**) relativ zu denen des Ringschlusses zu den Aziridinen bekannt ist.

Die zur Strukturzuordnung der Aziridine **3** und **4** herangezogenen spektroskopischen Daten [2] sind auch von *Andersen et al.* [12] veröffentlicht und interpretiert worden. Wir geben hier eine etwas verschiedene Interpretation des NMR.-Spektrums des *cis*-Isomeren **3**.

Das Raumtemperatur-NMR.-Spektrum (bei 100 MHz in CDCl<sub>3</sub>) des *cis*-2,3-Dimethyl-aziridins **3** zeigt für die Ringprotonen ein komplexes<sup>6)</sup>, aber symmetrisches<sup>7)</sup> Multiplett bei  $\delta = 2,80\text{--}2,45$  ppm und für die Methylgruppen ein ebenfalls symmetrisches<sup>7)</sup> Multiplett<sup>8)</sup> bei  $\delta = 1,50\text{--}1,28$  ppm, wobei zwei Hauptlinien<sup>9)</sup> bei  $\delta = 1,42$  und 1,36 ppm deutlich hervortreten. Die Symmetrie der beiden Signalgruppen zeigt, dass eines der beiden Invertomeren von **3**, und zwar aus sterischen Gründen dasjenige (**3a**) mit *trans*-Lage des Phthalimido-Substituenten zu den beiden Methylgruppen, stark (> 90%) überwiegt. Jedes von nahezu 0:1, bzw. 1:0 abweichende Verhältnis von **3b** zu **3a** bei Raumtemperatur würde nämlich zu nicht-symmetrischen Signalen für die Ringprotonen und Methylgruppen Anlass geben, da die chemischen

<sup>6)</sup> Spektren höherer Ordnung sind auch mit anderen *cis*-2,3-Dimethylaziridinen [14] [18] und mit *cis*-2,3-Dimethyloxiran [19] im Gegensatz zu den einfachen Spektren der entsprechenden *trans*-Isomeren beobachtet worden.

<sup>7)</sup> Die Symmetrie der Signale der Ringprotonen (H-C(2), H-C(3)) und der beiden Methylgruppen im NMR.-Spektrum von **3** tritt erst zutage, wenn man das Spektrum sowohl in Richtung zunehmenden als auch abnehmenden Feldes misst.

<sup>8)</sup> *Anderson et al.* [12] beschreiben das Methylsignal von **3** als Überlagerung zweier Dublette ( $J = 4$  Hz) bei  $\delta = 1,43$  und 1,39 ppm (in CDCl<sub>3</sub>), herrührend von einem Gemisch der beiden Invertomeren **3a** und **3b**. Zwei solche Dublette würden nicht die beobachteten Intensitätsverhältnisse aufweisen.

<sup>9)</sup> Wegen der beiden hervorstehenden Linien wurde dieses Signal in einer vorläufigen Mitteilung [2] von uns als Dublett beschrieben.

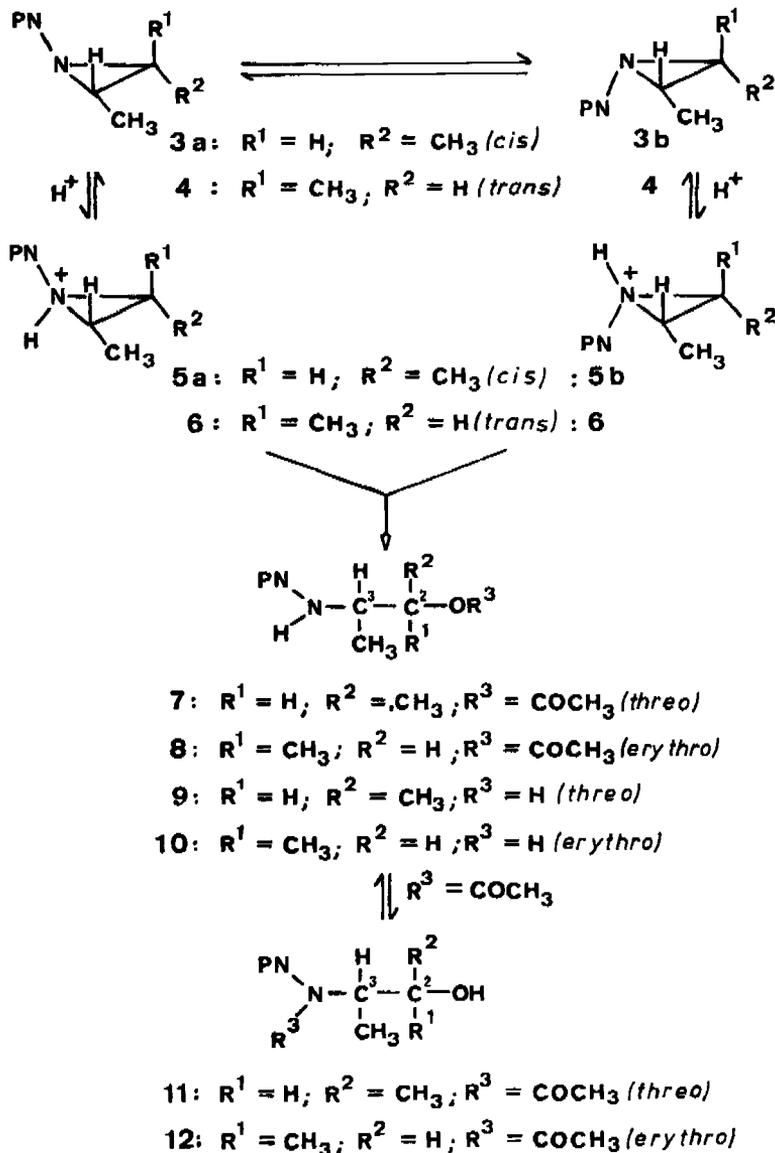
Verschiebungen von Ringsubstituenten *cis* zur Phthalimidogruppe – wie das NMR.-Spektrum des *trans*-2,3-Dimethyl-aziridins **4** zeigt [2] [12] (siehe auch Exper. Teil) – deutlich von denen, die *trans* dazu stehen, verschieden sind. Das schon aus energetischen Gründen unwahrscheinliche 1:1-Verhältnis wird ausgeschlossen, da im NMR.-Spektrum auch bei 180° (siehe Exper. Teil) keine Koaleszenz wie beim *trans*-Aziridin **4** beobachtet wird. Die Temperaturabhängigkeit von dessen NMR.-Spektrum (siehe Exper. Teil) steht im Einklang mit Ergebnissen von *Atkinson* [18] mit einem analog strukturierten Aziridin.

**3. Solvolysereaktionen von *cis*- und *trans*-2,3-Dimethyl-1-phthalimido-aziridin (3 und 4).** – 3.1. *Acetolyse*. Bei der Synthese des *trans*-Aziridins **4** hatten wir bemerkt, dass bei Abwesenheit von überschüssigem Kaliumcarbonat neben dem Aziridin dessen Acetolyseprodukt **8** gebildet wird (Strukturableitung siehe unten). Das *trans*-Aziridin **4** ist so empfindlich gegen Essigsäure, dass es in Dichlormethan/Eisessig 10:1 schon nach 22 Stunden bei Raumtemperatur zu 80% in *erythro*-O-Acetyl-3-phthalimido-2-butanol (**8**) übergeführt wird (vgl. *Schema 3*). Das *cis*-Aziridin **3** erwies sich unter den gleichen Reaktionsbedingungen als vollkommen stabil. Erst bei energischeren Bedingungen (3 Stunden Kochen in Eisessig) isolierten wir aus dem *cis*-Aziridin **3** das *threo*-O-Acetyl-3-phthalimidoamino-2-butanol (**7**) (57%) (vgl. *Schema 3*).

Die unterschiedliche Empfindlichkeit der beiden Aziridine **3** und **4** gegenüber Essigsäure führen wir auf unterschiedliche Entspannung bei der Ringöffnung zurück. In der protonierten Form des *trans*-Isomeren **6** muss eine der Methylgruppen *syn*-periplanar zum sperrigen Phthalimidorest liegen; in der von den beiden möglichen, **5a** und **5b**, energetisch günstigeren *cis*-Ammoniumverbindung **5a** brauchen nur die zwei Methylgruppen eine solche Lage zueinander hinzunehmen. Zudem ist der Übergangszustand bei  $S_N2$ -Reaktion (siehe im folgenden Paragraph) aus dem *trans*-Isomeren **6** auf dem Weg zu einer energetisch günstigeren Konformation (die zwei Methylgruppen bewegen sich in Richtung *anti*-periplanarer Anordnung) als derjenige aus dem *cis*-Isomeren **5** (Methylgruppen gegen *syn*-clinal).

Die Konstitution der O-Acetyl-phthalimidoamino-butanole, **7** bzw. **8**, folgt aus ihren Spektraleigenschaften, insbesondere aus den IR.-Spektren (NH-Bande bei 3308, bzw. 3300  $\text{cm}^{-1}$ ; Phthalimido-Carbonyl- und Acetyl-Carbonyl bei 1788, 1770, 1723 und 1715  $\text{cm}^{-1}$ , bzw. 1792, 1771, 1732 und 1718  $\text{cm}^{-1}$ ) und den NMR.-Spektren (vgl. die Tabelle und im Exper. Teil). Die Acetolysen verlaufen vollkommen stereospezifisch: ausgehend von jedem der beiden Aziridine **3** bzw. **4** wird nur eine stereoisomere O-Acetylverbindung **7** bzw. **8** gebildet. Die Konfiguration von **7** (= *threo*) und **8** (= *erythro*) ergibt sich aus den NMR.-Kopplungskonstanten zwischen H-C(2) und H-C(3), ( $J = 6$  bei **7** und  $J = 3$  bei **8**), welche denjenigen der in ihren Konfigurationen bekannten [20] 3-Amino-2-butanole **15** (*threo*,  $J = 6$ ) und **16** (*erythro*,  $J = 3$ ) und weiteren verwandten Verbindungen (vgl. die Tabelle; siehe unten) entsprechen. Dass diese Kopplungskonstanten für die *threo*- grösser sind als für die *erythro*-Verbindung, zeigt eine Benachteiligung der Konformation mit *anti*-periplanarer Lage der Heterosubstituenten (siehe weiter unten). Die angegebene Konfiguration von **7** und die von **8** sind in Einklang mit einem  $S_N2$ -artigen Angriff des Acetat-Ions unter Inversion am angegriffenen Kohlenstoffatom.

Schema 3



Bei der energischen Acetolyse von **3** bzw. **4** (siedender Eisessig) entstand noch jeweils eine N-Acetyl-Verbindung, **11** (33%) neben **7** (57%) bzw. **12** (8%) neben **8** (91%) (vgl. Schema 3). Ihre Konstitution ergibt sich unmittelbar aus den Spektraleigenschaften, nämlich aus den IR.-Banden der Hydroxylgruppe bei 3490 bzw. 3525 und 3380  $cm^{-1}$ , der Phthalimido-Carbonylgruppe bei 1800 und 1730 bzw. 1800 und 1738  $cm^{-1}$  und der Acetamido-Carbonylgruppe bei 1675 bzw. 1685 und 1660  $cm^{-1}$  und aus den NMR.-Signalen der Acetyl-methyl-Gruppen, welche aufgrund behinderter Rotation um die N-CO-Bindung doppelt auftreten (vgl. die Tabelle und im Exper. Teil für die weiteren Signale).

Die Konfigurationen der N-Acetyl-Verbindungen **11** (*threo*) bzw. **12** (*erythro*) ergeben sich daraus, dass jede der beiden aus der entsprechenden O-Acetyl-Verbindung **7** (*threo*) bzw. **8** (*erythro*) gebildet wird. Diese Umwandlung bedarf der Anwesenheit von Eisessig; in reinem Chlorbenzol beobachteten wir keine Wanderung der Acetylgruppe vom Sauerstoff- zum Stickstoffatom. Beim *threo*-Paar (**7** und **11**) haben wir ein Gleichgewicht, ausgehend von jeder reinen Komponente, von etwa 65:35 (O-Acetyl-7:N-Acetyl-Verbindung **11**) festgestellt. Beim *erythro*-Paar (**8** und **12**) schliessen wir aus der Tatsache, dass da ungeachtet der Reaktionsdauer und Bedingungen (3 Std. in siedendem Eisessig oder 17 Std. in heissem Chlorbenzol mit katalytischen Mengen Eisessig) ausgehend vom O-Acetyl-Isomeren **8** das gleiche Verhältnis von O-Acetyl-8:N-Acetyl-Verbindung **12** = 91:9 erreicht wurde, auch hier ein Gleichgewicht vorliegt. Das Überwiegen der O-Acetyl- gegenüber der N-Acetyl-Verbindung in beiden stereoisomeren Paaren könnte auf ungünstige sterische Häufung am Amino-Stickstoffatom in den letztgenannten Verbindungen **11** und **12** zurückzuführen sein. Das unterschiedliche Ausmass der Bevorzugung der O-Acetyl-Verbindungen muss mit grösserer Torsionsspannung in den nach Analyse der Kopplungskonstanten (siehe unten) vornehmlich populierte Konformeren **22b** und **22c** des *erythro*-Paares als in **21b** und **21c** beim *threo*-Paar zusammenhängen (vgl. Schema 5; siehe auch unten). Auch bei den N-Acetyl-Verbindungen ist die H C(2)/H-C(3) NMR.-Kopplung grösser ( $J = 9$ ) im *threo*-**11** als im *erythro*-Isomeren **12** ( $J = 2$ ).

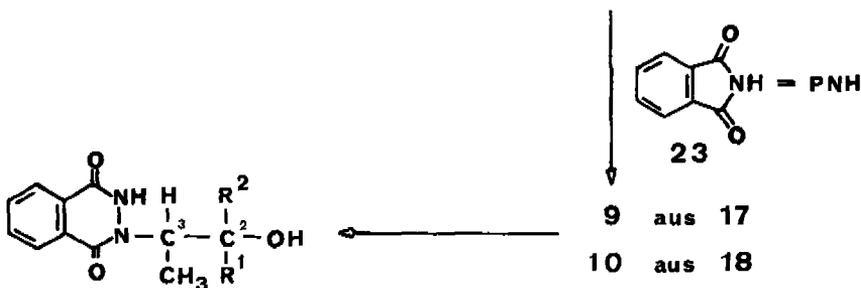
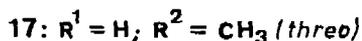
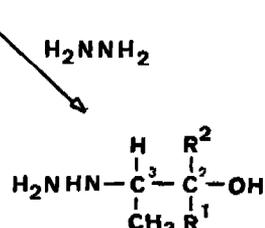
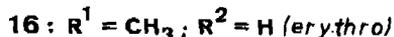
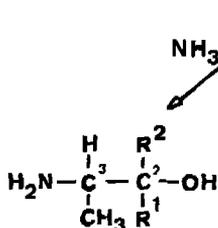
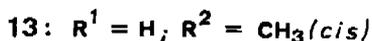
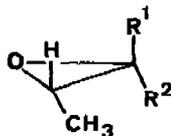
3.2. *Hydrolyse*. Die Stereospezifität der Acetolyse der Aziridine **3** und **4** veranlasste uns, auch deren Hydrolyse zu untersuchen. Ihre Hydrolysenempfindlichkeit ist wesentlich geringer als diejenige der 2-Vinylaziridine [6]<sup>10</sup>. So liessen sich die 2,3-Dialkylaziridine **3** und **4** z.B. an feuchtem Kieselgel bei Raumtemperatur nicht hydrolysieren. Erst Erhitzen in Dioxan/Wasser mit katalytischen Mengen von *p*-Toluolsulfonsäure ergab aus beiden Aziridinen in hoher Ausbeute (93% bzw. 95%) und vollkommen stereospezifisch die Hydrolysenprodukte **9** (*threo*, aus dem *cis*-Aziridin **3**) bzw. **10** (*erythro*, aus dem *trans*-Aziridin **4**) (vgl. Schema 3).

Die Spektraleigenschaften (IR.: 3470 bzw. 3455  $\text{cm}^{-1}$  (OH); 3301 bzw. 3250  $\text{cm}^{-1}$  (NH); 1778, 1762 und 1715 bzw. 1782, 1768 und 1712  $\text{cm}^{-1}$  (Phthalimido-Carbonyl). – NMR.: siehe die Tabelle und den Exper. Teil) sind im Einklang mit der Konstitution von 3-Phthalimidoamino-2-butanolen. Die Konfigurationszuordnung basiert wiederum auf der grösseren H-C(2)/H-C(3) NMR.-Kopplungskonstante im *threo*-**9** ( $J = 9$ ) verglichen mit derjenigen des *erythro*-Isomeren **10** ( $J = 2,5$ ). Zudem wurden mit **9**, bzw. **10** identische Präparate erhalten, wenn *threo*-3-Hydrazino-2-butanol **17** bzw. dessen *erythro*-Isomeren **18** mit Phthalimid **23** umgesetzt wurde (vgl. Schema 4). Somit verläuft auch die Hydrolyse über einen  $S_N2$ -artigen Mechanismus mit Inversion.

Die Konfiguration der Hydrazinoalkohole **17** und **18**, deren Bereitung in der Literatur [21] ohne Spezifizierung der Konfiguration (vielleicht als Gemisch der Stereoisomeren) beschrieben ist, ergibt sich aus ihrer Bildungsweise (Hydrazinolyse von *cis*- und *trans*-2,3-Dimethyloxiran, **13** und **14**) – analog zu derjenigen der konfi-

<sup>10</sup>) Vgl. auch Resultate aus der Dissertation von J. Hoesch, Zürich 1974.

Schema 1



gurativ gesicherten [20] Aminoalkohole **15** und **16** (Ammonolyse von **13** und **14**). Auch hier entsprechen sich die relativen Grössen der H-C(2)/H-C(3) NMR.-Kopplungskonstanten in den *threo*- und *erythro*-Verbindungen.

Die für die bisher besprochenen Verbindungen der *threo*- (**7**, **9**, **11**, **15** und **17**;  $J = 6-9$  Hz) und der *erythro*-Reihe (**8**, **10**, **12**, **16** und **18**;  $J = 2-3$  Hz) charakteristischen H-C(2)/H-C(3) NMR.-Kopplungskonstanten in Deuterio-trichlormethan sind in der Tabelle zusammengefasst. Wir erklären die sich daraus ergebende Begünstigung der Konformeren **21b**  $\rightleftharpoons$  **21c** (H/H *syn*-clinal und *anti*-periplanar) bei den *threo*-Isomeren und **22b**  $\rightleftharpoons$  **22c** (H/H in beiden *syn*-clinal) bei den *erythro*-Isomeren durch intramolekulare H-Brücken (vgl. *Schema 5*), für die es jeweils verschiedene Möglichkeiten gibt. Intramolekulare H-Brücken des Hydroxyprotons zum Amino-Stickstoffatom sind bei den Aminoalkoholen **15** und **16** aufgrund ihrer IR.-Spektren in Tetrachloräthylen nachgewiesen worden [22].

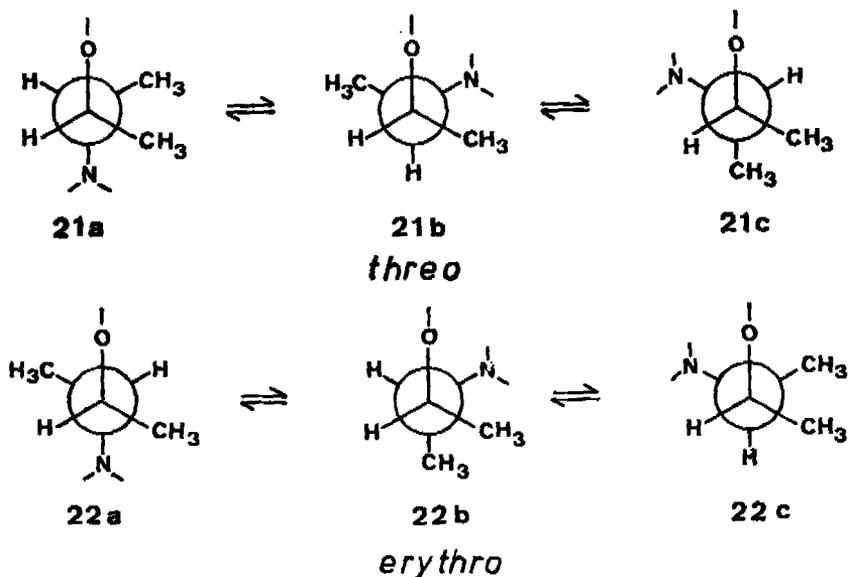
Tabelle. *NMR-Spektren* (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS als interner Standard)

	Smp., bzw. Sdp.	H-C(2) ( $\delta$ in ppm)	H-C(3) ( $\delta$ in ppm)	J <sup>a)</sup> (Hz)
<b>threo:</b>				
<u>7</u> : R <sup>1</sup> = NP; R <sup>2</sup> = H; R <sup>3</sup> = COCH <sub>3</sub>	70-72°	4,87	3,41	6
<u>9</u> : R <sup>1</sup> = NP; R <sup>2</sup> = H; R <sup>3</sup> = H	106°	3,65 3,52 <sup>b)</sup>	3,03 3,12 <sup>b)</sup>	9 6,6 <sup>b)</sup>
<u>11</u> : R <sup>1</sup> = NP; R <sup>2</sup> = COCH <sub>3</sub> ; R <sup>3</sup> = H	130°	3,95	3,47	9
<u>15</u> : R <sup>1</sup> = H; R <sup>2</sup> = H; R <sup>3</sup> = H	61°/10 Torr	3,32	2,62	6
<u>17</u> : R <sup>1</sup> = NH <sub>2</sub> ; R <sup>2</sup> = H; R <sup>3</sup> = H	85°/0,5 Torr	3,63	2,57	8
<u>19</u> : R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> = N-Phthaloyl; R <sup>3</sup> = H	139-141°	5,16 4,90 <sup>b)</sup>	4,17 3,99 <sup>b)</sup>	5 8 <sup>b)</sup>
<b>erythro:</b>				
<u>8</u> : R <sup>1</sup> = NP; R <sup>2</sup> = H; R <sup>3</sup> = COCH <sub>3</sub>	87-88°	4,93	3,48	3
<u>10</u> : R <sup>1</sup> = NP; R <sup>2</sup> = H; R <sup>3</sup> = H	98°	3,78 3,60 <sup>b)</sup>	3,20 3,06 <sup>b)</sup>	2,5 7 <sup>b)</sup>
<u>12</u> : R <sup>1</sup> = NP; R <sup>2</sup> = COCH <sub>3</sub> ; R <sup>3</sup> = H	97-98°	4,49	4,30	2
<u>16</u> : R <sup>1</sup> = H; R <sup>2</sup> = H; R <sup>3</sup> = H	46-47°	3,73	2,98	3
<u>18</u> : R <sup>1</sup> = NH <sub>2</sub> ; R <sup>2</sup> = H; R <sup>3</sup> = H	85°/0,5 Torr	3,95	2,65	3
<u>20</u> : R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> = N-Phthaloyl; R <sup>3</sup> = H	212-214°	4,85 <sup>b)</sup>	3,98 <sup>b)</sup>	8 <sup>b)</sup>

a) J<sub>H-C(2)/H-C(3)</sub>. b) NMR.-Spektren in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO.

In der Tabelle fällt auf, dass H-C(2) und H-C(3) bei den Isomeren der *erythro*-Reihe durchwegs bei etwas tieferem Feld absorbieren als in der *threo*-Reihe. Das mag damit zusammenhängen, dass bei den *erythro*-Verbindungen durch Methyl/Methyl-Abstossung in den Konformeren **22b** und **22c** eine Abweichung von der ideal gestaffelten Konformation bewirkt wird. Damit gerät bei **22b** das Proton an C(3) und bei **22c** dasjenige an C(2) in grössere Nähe zu einem der entschirmenden Heterosubstituenten, während in der *threo*-Reihe die nur in **21c** auftretende Methyl/Methyl-Interaktion beide Protonen (H-C(2) und H-C(3)) von den Heterosubstituenten wegdrängt.

Schema 5



Dieser Methyl/Methyl-Effekt scheint im Falle der *erythro*-N-Acetyl-Verbindung **12** durch den sperrigen N-Acetyl-N-phthalimido-Substituenten noch verstärkt zu werden, womit die auffallend tiefen chemischen Verschiebungen von H-C(2) und H-C(3) und die besonders kleine Kopplungskonstante von 2 Hz verständlich werden. Das Vorliegen besonderer Gespanntheit in **12** hatten wir schon im Zusammenhang mit den Gleichgewichten  $12 \rightleftharpoons 8$  und  $11 \rightleftharpoons 7$  vermutet.

Bei der Vergleichssynthese der 3-Phthalimidoamino-2-butanole **9** bzw. **10** aus den Hydrazinoalkoholen **17** bzw. **18** und Phthalimid (**23**) trat – vermutlich basenkatalysiert – eine Isomerisierung der Phthalimidoaminogruppe in die N,N'-Phthaloylhydrazinogruppierung unter Bildung von **19** bzw. **20** ein (vgl. Schema 4). Die Ausbeute an **19** bzw. **20** war um so höher, je energischer die Kondensationsbedingungen gewählt wurden, und zwar auf Kosten der Ausbeute an **9** bzw. **10**. Derartige säure- oder basenkatalysierte Isomerisierung von N-Aminophthalimiden in N,N'-Phthaloylhydrazine sind bekannt [1] [23].

Die Konstitution der (N,N'-Phthaloylhydrazino)-alkohole **19** und **20** folgt aus den Spektraleigenschaften (IR.: 1645 und 1580 bzw. 1642 und 1570  $\text{cm}^{-1}$  für die Phthaloylhydrazinogruppierung [1]; NMR.: vgl. die Tabelle) und deren Konfigurationen aus ihrer Herkunft. Das NMR.-Spektrum des *threo*-Isomeren **19** in Deuterio-trichlormethan zeigt eine H-C(2)/H-C(3)-Kopplung von ähnlicher Grössenordnung (5 Hz) wie die anderen *threo*-Verbindungen. Ein vergleichbares Spektrum in Deuterio-trichlormethan des *erythro*-Isomeren **20** war aus Löslichkeitsgründen nicht erhältlich. In den statt dessen in Hexadeuterio-dimethylsulfoxid gemessenen Spektren beider Verbindungen **19** und **20** sind die H-C(2)/H-C(3)-Kopplungskonstanten gleich gross, und zwar 8 Hz. Das könnte darauf zurückzuführen sein, dass intramolekulare Wasserstoff-Brücken in diesem Lösungsmittel keine so starke Rolle bei der relativen Population der Konformeren **21a-21c** bzw. **22a-22c** spielen. Dies wird dadurch

bestätigt, dass das Isomerenpaar **9/10** in Hexadeuterio-dimethylsulfoxid ebenfalls eine nahezu gleiche Kopplungskonstante ( $J = 6,6$  resp.  $7$  Hz) aufweist.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Wir danken auch der Firma Sandoz AG, Basel, für grosszügige Forschungsbeiträge.

### Experimenteller Teil

**1. Allgemeines.** - Es gelten die in [1] verwendeten Abkürzungen und Angaben mit folgenden Ergänzungen: Von *bekannteten Verbindungen* liegen Analysen (C, H, N) mit einer Abweichung von maximal  $\pm 0,3\%$  von den berechneten Werten vor. Bei *entkoppelten Protonenresonanzspektren* werden die Einstrahlungsfrequenz und nur die in ihrer Multiplizität veränderten Signale aufgeführt.

**2. Addition von Phthalimido-nitren 2 an cis- und trans-2-Buten.** - 2.1. *cis-2,3-Dimethyl-1-phthalimido-aziridin 3*<sup>b</sup>). Suspension von 1,46 g (9,0 mmol) N-Aminophthalimid **1** in 100 ml abs. Dichlormethan unter magnetischem Rühren bei  $-15^\circ$  mit 10 ml (ca. 113 mmol) auf  $-20^\circ$  gekühltem *cis*-2-Buten (*Fluka puriss*; Sdp.  $3,9^\circ$ ) gemischt und anschliessend unter Rühren tropfenweise innerhalb 30 Min. mit einer Lösung von 4,22 g (9,5 mmol) bis zur Gewichtskonstanz vorgetrocknetem (20-40°/0,01 Torr) Bleitetraacetat in 50 ml abs. Dichlormethan versetzt. Nach 30 Min. weiterem Rühren im Kältebad auf Rf. aufgewärmt und überschüssiges Oxydationsmittel durch tropfenweise Zugabe von Äthylenglykol zersetzt (Kaliumjodid-Stärkepapier-Kontrolle). Ungelöstes Material durch Glasfilternutsche abfiltriert und mit  $3 \times 30$  ml Dichlormethan gewaschen. Waschlösungen und Filtrat bei  $22^\circ/14-0,03$  Torr zur Trockene: 2,44 g gelbes, körniges Produktgemisch; in Benzolsuspension auf eine Säule mit 50 g Kieselgel aufgetragen. Eluierung mit Benzol (500 ml) und Benzol/Essigester 8:2 (300 ml); total 66 Fraktionen à ca. 12 ml. Aus Fraktionen 16-48: 945 mg (49%) NMR.-spektroskopisch einheitliches *cis-2,3-Dimethyl-1-phthalimido-aziridin 3*, Smp.  $94-96^\circ$ . Kristallisiert aus 10 ml *n*-Hexan: Smp.  $101^\circ$  (nach [12]  $102^\circ$ ). - UV. ( $C_2H_5OH$ ): Max. 293 (1040); Max. 270 (8360); Max. 230 (29000). - IR. siehe [12]. - NMR. (100 MHz,  $CDCl_3$ ): 7,85-7,60/symm. *m*, 4 H (Phthal-H); 2,8-2,45/symm. *m*, 2 H (H-C(2), H-C(3)); 1,5-1,28/symm. *m*, 6 H ( $H_3C-C(2)$ ,  $H_3C-C(3)$ )<sup>a</sup>). - NMR. (100 MHz,  $C_6H_5NO_2$ ) bei  $30^\circ$  und unverändert bei  $180^\circ$ : 2,7-2,4/symm. *m*, 2 H (H-C(2), H-C(3)); 1,4-1,2/symm. *m*, 6 H ( $H_3C-C(2)$ ,  $H_3C-C(3)$ ). - MS.: 216/20 (*M*); 201/5 (*M* -  $CH_3$ ); 174/6; 147/19; 130/10; 119/25; 104/52 ( $C_7H_4O$ ); 76/32 ( $C_6H_4$ ); 70/100 ( $ClICH_2NCH_2CH_3$ ).

$C_{12}H_{12}N_2O_2$  (216,23) Ber. C 66,65 H 5,59 N 12,96% Gef. C 66,19 H 5,51 N 13,29%

Aus Fraktionen 49-50: 180 mg farblose und gelbe Kristalle; nach NMR. (60 MHz,  $(Cl_3)_2SO$ ) 6:4-Gemisch von **3** (6%) und Phthalimid (**23**) (5%). Aus Fraktionen 51-63: weitere 452 mg (33%) **3**, Smp.  $231-233^\circ$ . Misch-Smp. und IR.-Vergleich mit authentischem **23**.

2.2. *trans-2,3-Dimethyl-1-phthalimido-aziridin 4*<sup>b</sup>). Reaktion zwischen 1,46 g (9,0 mmol) N-Amino-phthalimid (**1**), 10 ml (ca. 107 mmol) *trans*-2-Buten (*Fluka purum*, Sdp.  $0,9^\circ$ ) und 4,22 g (9,5 mmol) Bleitetraacetat (frei von Essigsäure durch Trocknen bei  $20^\circ/10^{-3}$  Torr) gleich ausgeführt wie in Exper. 2.1. beschrieben, jedoch in Gegenwart von 13,8 g (0,10 mol) wasserfreiem Kaliumcarbonat: 2,95 g gelbes, öliges Produktgemisch; in Benzolsuspension auf 70 g Kieselgel aufgetragen. Chromatographie mit Benzol (1000 ml) und Benzol/Essigester 8:2 (500 ml); total 120 Fraktionen à ca. 15 ml.

Aus Fraktionen 23-74: 1,00 g (51%) NMR.-spektroskopisch einheitliches *trans-2,3-Dimethyl-1-phthalimido-aziridin 4* als gelbes, langsam erstarrendes Öl, Smp.  $63-67^\circ$ ; nach Destillation im Kugelrohr bei  $90^\circ/0,01$  Torr hellgelbes Öl, das nach einigen Tagen kristallisiert, Smp.  $65-66^\circ$  (nach [12] gelbe Nadeln, Smp.  $72^\circ$  aus Benzol/Petroleum). - UV. ( $C_2H_5OH$ ): Sch. 270 (5950); Max. 236 (25040). - IR. siehe [12]. - NMR. (100 MHz,  $CDCl_3$ ): 7,85-7,6/symm. *m*, 4 H (Phthal-H); 2,74/d  $\times q$  ( $J = 5,7$  und  $5,7$ ), 1 H (H-C(3) *cis* zu PN); 2,43/d  $\times q$  ( $J = 5,7$  und  $5,7$ ), 1 H (H-C(2) *trans* zu PN); 1,43/d ( $J = 5,7$ ), 3 H ( $H_3C-C(3)$  *trans* zu PN); 1,31/d ( $J = 5,7$ ), 3 H ( $H_3C-C(2)$  *cis* zu PN). - NMR. (100 MHz,  $C_6H_5NO_2$ ) a) bei  $30^\circ$ : 2,58/d  $\times q$  ( $J = 5,7$  und  $5,7$ ), 1 H (H-C(3) *cis* zu PN); 2,28/d  $\times q$  ( $J = 5,7$  und  $5,7$ ), 1 H (H-C(2) *trans* zu PN); 1,33/d ( $J = 5,7$ ), 3 H ( $H_3C-C(3)$  *trans* zu PN); 1,27/d ( $J = 5,7$ ), 3 H ( $H_3C-C(2)$  *cis* zu PN); b) bei  $180^\circ$ : 2,5-2,35/symm.

$m$ , 2 H (H-C(2), H-C(3)); 1,29/d ( $J = 5,7$ ), 6 H ( $H_3C-C(2)$ ,  $H_3C-C(3)$ ). - MS.: 216/14 ( $M$ ); 174/6; 130/5; 104/34 ( $C_7H_{14}O$ ); 76/23 ( $C_6H_4$ ); 70/100 ( $CHCH_2NCHCH_2$ ).

$C_{12}H_{12}N_2O_2$  (216,23) Ber. C 66,65 H 5,59 N 12,96% Gef. C 66,40 H 5,79 N 13,26%

Aus Fraktionen 75-94: 126 mg gelbes Öl mit Kristallen durchsetzt; nach NMR. (60 MHz,  $(CD_3)_2SO$ ) 1:1-Gemisch aus **4** (4%) und Phthalimid **23** (4%). Aus Fraktionen 95-107: weitere 118 mg (9%) **23**, Smp. 230-232°; Misch-Smp. und IR.-Vergleich mit authentischem **23**.

**3. Acetolyse der Aziridine 3 und 4.** 3.1. *Acetolyse von cis-2,3-Dimethyl-1-phthalimido-aziridin (3) in siedender Essigsäure*: threo-*O*-Acetyl-3-phthalimido-amino-2-butanol (**7**) und threo-3-(*N*-Acetyl-*N*-phthalimido-amino)-2-butanol (**11**). Eine Lösung von 216 mg (1,0 mmol) **3** in 5 ml Eisessig unter Rückfluss gekocht, bis nach ADC. (Benzol/Essigester 8:2) kein **3** mehr nachweisbar (3 Std.). Durch Chromatographie an 2 PSC-Platten in Benzol/Essigester 7:3 zwei Fraktionen:

a)  $Rf = 0,4-0,5$ : 176 mg (64%) rohes threo-*O*-Acetyl-3-phthalimido-amino-2-butanol (**7**) als gelbes Öl; kristallisiert durch mehrmaliges Benetzen mit wenig Äther zu 157 mg (57%) reinem **7** in farblosen Rhomben, Smp. 70-72°. - IR. (KBr): 3308  $m$  (NH); 3000  $m$ ; 2970  $w$ ; 2950  $w$ ; 1788  $m$ , 1770  $m$ , 1723  $s$  und 1715  $s$  (Imid-CO und Acetyl-CO); 1612  $m$ ; 1534  $m$ ; 1520  $m$ ; 1461  $m$ . - NMR. (100 MHz,  $CDCl_3$ ): 7,95-7,65/symm.  $m$ , 4 H (Phthal-H); 4,87/d  $\times$   $q$  ( $J = 6$  und 6), 1 H (H-C(2)); 4,69/d ( $J = 3$ ), 1 H (HN-C(3)); 3,41/d  $\times$   $d \times q$  ( $J = 3$  und 6 und 6), 1 H (H-C(3)); 2,03/ $s$ , 3 H ( $H_3C-COO-C(2)$ ); 1,32/d ( $J = 6$ ), 3 H ( $H_3C-C(2)$ ); 1,13/d ( $J = 6$ ), 3 H ( $H_3C-C(3)$ ). - *Entkopplungen*: Einstrahlen bei  $\delta = 3,42$  (H-C(3)) ergibt:  $\delta = 4,87/q$  ( $J = 6$ ), 1 H (H-C(2)); 4,69/ $br. s$ , 1 H (HN-C(3)); 1,13/ $s$ , 3 H ( $H_3C-C(3)$ ). MS.: 276/3 ( $M$ ); 189/100 ( $M - CH_3CHOCOCH_3$ ) 148/5; 130/20; 104/6 ( $C_7H_{14}O$ ); 76/5 ( $C_6H_4$ ); 43/5 ( $CH_3CO$ ).

$C_{14}H_{16}N_2O_4$  (276,28) Ber. C 60,86 H 5,84 N 10,14% Gef. C 61,00 H 5,76 N 10,30%

b)  $Rf = 0,2-0,3$ : 101 mg (36%) rohes threo-3-(*N*-Acetyl-*N*-phthalimido-amino)-2-butanol (**11**) als farbloses, z.T. kristallisierendes Öl. Kristallisiert aus siedendem Cyclohexan/Benzol 1:1 (ca. 0,5 ml) bei langsamer Abkühlung: 92 mg (33%) reines **11** in farblosen Nadelchen, Smp. 129,5-130,5°. - IR. (KBr): 3490  $m$ ,  $br.$ , (OH); 2990  $m$ ; 2982  $m$ ; 2942  $w$ ; 2890  $m$ ; 1800  $m$  und 1730  $s$ ,  $br.$ , (Imid-CO); 1675  $s$ ,  $br.$  (Acetamido-CO); 1639  $m$ ; 1615  $m$ ; 1472  $m$ ; 1440  $m$ ; 1405  $m$ . - IR. ( $CHCl_3$ ): 3500  $m$ ,  $br.$  (OH); 2990  $m$ ; 2940  $w$ ; 2885  $w$ ; 1800  $m$  und 1740  $s$  (Imid-CO); 1688  $s$  (Acetamido-CO); 1615  $w$ ; 1472  $m$ ; 1450  $m$ ; 1400  $m$ . - NMR. (100 MHz,  $CDCl_3$ ): 8,05-7,7/ $m$ , 4 H (Phthal-H); 4,65/d ( $J = 4$ ), 1 H, auswaschbar mit  $D_2O$  (HO-C(2)); 4,15-3,8/ $m$ , 1 H (H-C(2)); 3,7-3,3/ $m$ , 1 H (H-C(3)); 2,34/ $s$  und 1,92/ $s$ , zusammen 3 H im Verhältnis 2:1 ( $H_3C-CON-C(3)$ ); 1,4-1,1/ $m$ , 6 H, ( $H_3C-C(2)$ ,  $H_3C-C(3)$ ). - *Entkopplungen* (nach Ausschütteln mit  $D_2O$ ): Einstrahlen bei  $\delta = 1,29$  ( $CH_3$ -Signale) ergibt:  $\delta = 3,95/d$  ( $J = 9$ ), 1 H (H-C(2)); 3,47/d ( $J = 9$ ), 1 H (H-C(3)). - MS.: 276/0,5 ( $M$ ); 189/5 ( $M - CH_2CHOH-COCH_3$ ); 130/12; 104/28 ( $C_7H_{14}O$ ); 90/6; 76/50 ( $C_6H_4$ ); 43/100 ( $CH_3CO$ ).

$C_{14}H_{16}N_2O_4$  (276,28) Ber. C 60,86 H 5,84 N 10,14% Gef. C 61,14 H 5,98 N 10,26%

3.2. *Gegenseitige Isomerisierung von threo-*O*-Acetyl-3-phthalimido-amino-2-butanol (7) und threo-3-(*N*-Acetyl-*N*-phthalimido-amino)-2-butanol (11)*. Eine Lösung von 77 mg (0,28 mmol) **7** in ca. 0,4 ml Chlorbenzol auf 122  $\pm$  2° erhitzt und nach 1, 3 und 5 Std. NMR.-spektroskopisch untersucht: keine Änderung des NMR.-Spektrums (60 MHz). Anschließend diese Lösung mit 1,6  $\mu$ l (0,03 mmol) Essigsäure versetzt, weiter bei 122  $\pm$  2° erhitzt und NMR.-spektroskopisch alle 60 Min. untersucht. Ab 3 Std. nach Zugabe der Essigsäure keine weitere Änderung mehr: Spektrum als 6:4-Gemisch aus **7** und **11** interpretierbar. Nach 12 Std. bei 122  $\pm$  2° durch PSC. in Benzol/Essigester 7:3 aufgetrennt: 50 mg (65%) reines (NMR.) threo-*O*-Acetyl-3-phthalimido-amino-2-butanol (**7**) zurückgewonnen und 28 mg (35%) reines (NMR.) threo-3-(*N*-Acetyl-*N*-phthalimido-amino)-2-butanol (**11**) isoliert (siehe Exper. 3.1.).

Eine Lösung von 100 mg (0,36 mmol) **11** in 3 ml Essigsäure 3 Std. gekocht. Neutralisation mit Hydrogencarbonat, Ausschütteln mit Äther und PSC. (Benzol/Essigester 7:3) des Inhalts der Ätherphase ergab: 63 mg (63%) reines (NMR.) threo-*O*-Acetyl-3-phthalimido-amino-2-butanol (**7**) (siehe Exper. 3.1.) und 31% reines (NMR.) zurückgewonnenes threo-3-(*N*-Acetyl-*N*-phthalimido-amino)-2-butanol (**11**).

3.3. *Acetolyse von trans-2,3-Dimethyl-1-phthalimido-aziridin (4) bei Raumtemperatur*: erythro-*O*-Acetyl-3-phthalimido-amino-2-butanol (**8**). Eine Lösung von 200 mg (0,93 mmol) **4** in 20 ml Dichlormethan mit 2 ml (35 mmol) Eisessig versetzt und während 22 Std. bei RT. stehen gelassen. Nach

Einengen bei 40°/14 Torr und Trocknen über Kaliumhydroxid bei 22°/0,01 Torr: 277 mg gelbes Öl. Chromatographie an 20 g Kieselgel mit Benzol/Essigester 8:2 (300 ml); total 20 Fraktionen à ca. 15 ml. Aus Fraktionen 10-12: 36 mg (18%) zurückgewonnenes *trans*-2,3-Dimethyl-1-phthalimido-aziridin (4) als gelbes Öl; IR. identisch.

Aus Fraktionen 13-17: 202 mg (79%) erythro-*O*-Acetyl-3-phthalimido-amino-2-butanol (8), Smp. 87-88°; Misch-Smp. mit dem zuvor beschriebenen *threo*-Isomeren 7: 55-65°. - IR. (KBr): 3300 *m* (NH); 3103 *w*; 2980 *m*; 2940 *m*; 1792 *m*, 1771 *m*, 1732 *s* und 1718 *s* (Imid-CO und Acetyl-CO); 1617 *m*; 1520 *m*; 1472 *m*; 1460 *m*. - NMR. (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8,0-7,6/symm. *m*, 4 H (Phthal-II); 4,93/*d* × *q* (*J* = 3 und 6,5), 1 H (H-C(2)); 4,55/br. *s*, 1 H, auswaschbar mit D<sub>2</sub>O (HN-C(3)); 3,48/*d* × *q* (*J* = 3 und 6,5), 1 H (H-C(3)); 2,01/*s*, 3 H (H<sub>3</sub>C-COO-C(2)); 1,30/*d* (*J* = 6,5), 3 H (H<sub>3</sub>C-C(2)); 1,18/*d* (*J* = 6,5), 3 H (H<sub>3</sub>C-C(3)). - Entkopplungen: Einstrahlen bei  $\delta = 1,31$  (H<sub>3</sub>C-C(2)) ergibt:  $\delta = 4,93/d$  (*J* = 3), 1 H (H-C(2)); Einstrahlen bei  $\delta = 1,17$  (H<sub>3</sub>C-C(3)) ergibt:  $\delta = 3,48/d$  (*J* = 3), 1 H (H-C(3)). - MS.: 276/2 (*M*); 189/100 (*M* - CH<sub>3</sub>CHOC(=O)CH<sub>3</sub>); 148/5; 130/30; 104/10 (C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O); 102/5; 76/11 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 43/25 (COCH<sub>3</sub>); 42/14 (COCH<sub>3</sub>).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (276,28) Ber. C 60,86 H 5,84 N 10,14% Gef. C 60,65 H 5,65 N 9,79%

Das *cis*-2,3-Dimethyl-1-phthalimido-aziridin (3) nach gleichartiger Behandlung bei RT. in essigsäurehaltigem Dichlormethan in 93% Ausbeute unverändert zurückgewonnen.

3.4. *Isomerisierung von erythro-O-Acetyl-3-phthalimido-amino-2-butanol (8) in erythro-3-(N-Acetyl-N-phthalimido-amino)-2-butanol (12)*. Proben von jeweils 100 mg (0,36 mmol) 8 in 3 ml siedender Essigsäure 3 Std. oder in ca. 0,4 ml Chlorbenzol unter Zusatz von 0,1 Moläquiv. Essigsäure 17 Std. bei 122 ± 2° erhitzt. - NMR.-spektroskopische Untersuchungen der Lösungen in Chlorbenzol im Verlauf dieser Zeitspanne liessen keine Änderungen erkennen. Durch PSC. (Benzol/Essigester 7:3) aus den Ansätzen in Essigsäure bzw. in Chlorbenzol mit Essigsäure jeweils isoliert: 91 ± 2 mg (91%) reines (NMR.), zurückgewonnenes erythro-*O*-Acetyl-3-phthalimido-amino-2-butanol (8) und aus einer farblosen Zone mit Rf. 0,2 0,39 ± 1 mg (9%) reines (NMR.) erythro-3-(*N*-Acetyl-*N*-phthalimido-amino)-2-butanol (12), kristallisiert in Hexan/Benzol zu farblosen Rhomben, Smp. 97-98°. - IR. (KBr): 3525 *m* und 3380 *m*, br. (OH); 2980 *m*; 2940 *m*; 1800 *m* und 1738 *s* (Imid-CO); 1685 *m* und 1660 *s* (Acetamido-CO); 1609 *w*; 1468 *m*; 1442 *m*; 1423 *m*. - IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3520 *m*, br. (OH); 3000 *m*; 2940 *w*; 1798 *m* und 1745 *s* (Imid-CO); 1690 *s* (Acetamido-CO); 1612 *w*; 1472 *m*; 1404 *m*. NMR. (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8,1-7,7/symm. *m*, 4 H (Phthal-H); 4,49/*d* × *q* (*J* = 2 und 7), 1 H (H-C(2)); 4,30/*d* × *q* (*J* = 2 und 6), 1 H (H-C(3)); 3,50/br. *s*, 1 H, auswaschbar mit D<sub>2</sub>O (HO-C(2)); 2,31/*s* und 1,91/*s*, zusammen 3 H im Verhältnis 2:8 (H<sub>3</sub>C-CON-C(3)); 1,4-1,1/*m*, 6 H (H<sub>3</sub>C-C(2), H<sub>3</sub>C-C(3)). - 276/1 (*M*); 232/21 (*M* - CH<sub>3</sub>CHOH); 189/100 (*M* - CH<sub>3</sub>CHOH - COCH<sub>3</sub>); 148/78; 130/46; 104/20 (C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O); 85/18; 76/25 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 43/77 (COCH<sub>3</sub>).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (276,28) Ber. C 60,86 H 5,84 N 10,14% Gef. C 61,07 H 5,84 N 10,15%

4. *Hydrolyse der Aziridine 3 und 4*. - 4.1. *Hydrolyse von cis-2,3-Dimethyl-1-phthalimido-aziridin (3)*. Eine Lösung von 216 mg (1,0 mmol) 3 in 30 ml Dioxan/Wasser 2:1 unter Zusatz von 19 mg (0,1 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure 3 Std. gekocht. Nach Abkühlen mit Trichlormethan ausgeschüttelt. Den Inhalt der organischen Phase nach Waschen mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung, Trocknen über Kaliumcarbonat und Eindampfen bei 30°/14 Torr an Kieselgel (Eluierung mit Toluol/Essigester 4:6) chromatographiert: 217 mg (93%) *threo*-3-Phthalimido-amino-2-butanol (9), kristallisiert aus Hexan/Aceton 4:1 in schwach gelblichen Nadelchen, Smp. 106°. - IR. (KBr): 3470 *m*, br. (OH); 3301 *m* (NH); 3100 *w*; 2980 *m*; 2972 *m*; 2925 *w*; 2897 *w*; 1778 *m*, 1762 *m* und 1715 *s* (Imid-CO); 1612 *w*; 1488 *m*; 1470 *m*; 1448 *m*. - NMR. (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,9-7,6/symm. *m*, 4 H (Phthal-H); 4,16/br. *s*, 2 H, auswaschbar mit D<sub>2</sub>O (HO-C(2) und HN-C(3)); 3,65/*d* × *q* (*J* = 9 und 6), 1 H (H-C(2)); 3,03/*d* × *q* (*J* = 9 und 6), 1 H (H-C(3)); 1,26/*d* (*J* = 6), 3 H und 1,20/*d* (*J* = 6), 3 H (H<sub>3</sub>C-C(2), H<sub>3</sub>C-C(3)). - NMR. (100 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): 7,9-7,6/*m*, 4 H (Phthal-II); 5,51/*d* (*J* = 2,4), 1 H (HN-C(3)); 4,70/*d* (*J* = 4,4), 1 H (HO-C(2)); 3,52/*d* × *d* × *q* (*J* = 6,6, 4,4 und 6,0), 1 H (H-C(2)); 3,12/*d* × *d* × *q* (*J* = 6,6, 2,4 und 6,0), 1 H (H-C(3)); 1,11/*d* (*J* = 6,0), 3 H und 0,91/*d* (*J* = 6,0), 3 H (H<sub>3</sub>C-C(2), H<sub>3</sub>C-C(3)). - MS.: 234/1 (*M*); 189/100 (*M* - HOCHCH<sub>3</sub>); 148/20; 130/50; 105/5; 104/8; 102/8; 76/10 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 42/22 (NCHCH<sub>3</sub>).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (234,25) Ber. C 61,52 H 6,02 N 11,96% Gef. C 61,16 H 5,99 N 11,97%

4.2. *Hydrolyse von trans-2,3-Dimethyl-1-phthalimido-aziridin (4)*. Gleiche Menge von 4 unter gleichen Bedingungen wie in Exper. 4.1 beschrieben behandelt. Inhalt der Extraktion mit Tri-

chlormethan aus Hexan/Aceton 4:1 kristallisiert: 222 mg (95%) erythro-3-Phthalimido-amino-2-butanol (**10**) in farblosen Nadelchen, Smp. 98°. - IR. (KBr): 3455 *m*, br. (OH); 3250 *m* (NH); 3058 *w*; 2988 *m*; 2970 *m*; 2920 *w*; 1782 *m*, 1768 *m* und 1712 *s* (Imid-CO); 1616 *w*; 1515 *m*; 1471 *w*; 1455 *m*; 1426 *m*. - NMR. (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8,0-7,7/symm. *m*, 4 H (Phthal-H); 4,49/*d* (*J* = 3), 1 H, auswaschbar mit D<sub>2</sub>O (HN-C(3)); 3,95-3,65/*m*, 1 H, nach D<sub>2</sub>O-Zusatz: 3,78/*d* × *q* (*J* = 2,5 und 6,5) (H-C(2)); 3,49/*br. s*, 1 H, auswaschbar mit D<sub>2</sub>O (HO-C(2)); 3,20/*d* × *d* × *q* (*J* = 3, 2,5 und 6,5), 1 H, nach D<sub>2</sub>O-Zusatz: *d* × *q* (*J* = 2,5 und 6,5) (H-C(3)); 1,23/*d* (*J* = 6,5), 3 H und 1,18/*d* (*J* = 6,5), 3 H (H<sub>3</sub>C-C(2), H<sub>3</sub>C-C(3)). - Entkopplung: Einstrahlen bei δ = 4,49 (HN-C(3)) ergibt δ = 3,20/*d* × *q* (*J* = 2,5 und 6,5), 1 H (H-C(3)). - NMR. (100 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): 8,0-7,7/symm. *m*, 4 H (Phthal-H); 5,46/*d* (*J* = 3,8), 1 H (HN-C(3)); 4,30/*d* (*J* = 3,8), 1 H (HO-C(2)); 3,60/*d* × *d* × *q* (*J* = 3,8, 7,0 und 6,4), 1 H (H-C(2)); 3,06/*d* × *d* × *q* (*J* = 3,8, 7,0 und 6,4), 1 H (H-C(3)); 1,08/*d* (*J* = 6,4) 3 H und 0,94/*d* (*J* = 6,4), 3 H (H<sub>3</sub>C-C(2), H<sub>3</sub>C-C(3)). - MS.: 234/1 (*M*); 189/100 (*M*-HOCHCH<sub>3</sub>); 148/21; 130/54; 105/7; 104/10; 102/10; 76/15 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 42/28 (NCHCH<sub>3</sub>).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (234,25) Ber. C 61,52 H 6,02 N 11,96% Gef. C 61,51 H 6,06 N 12,10%

Nach Behandlung der Aziridine **3** und **4** in Dichlormethan mit feuchtem Kieselgel bei RT. während 48 Std. Edukte quantitativ zurücksoliert.

**5. Herstellung der Vergleichssubstanzen über Ammonolyse und Hydrazinolyse von cis- und trans-2,3-Dimethyl-oxiran **13** und **14**<sup>11)</sup>.** - 5.1. cis- und trans-2,3-Dimethyl-oxiran (**13** bzw. **14**): aus reinem cis- bzw. trans-2-Buten nach [24] hergestellt, wobei die *m*-Chlorperbenzoesäure vorgängig mit Phosphatpuffer pH 7,5 gewaschen. Ausbeute an **13**: 77%, Sdp. 57-59°/740 Torr; Ausbeute an **14**: 61%, Sdp. 52-53°/748 Torr. Die Spektraleigenschaften mit den bekannten [19] in Übereinstimmung.

5.2. threo-3-Amino-2-butanol (**15**). Bereitet (50%) nach [20] aus cis-2,3-Dimethyl-oxiran (**13**) und konz. Ammoniak; Sdp. 61°/10 Torr. - NMR. (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3,32/*d* × *q* (*J* = 6 und 6), 1 H (H-C(2)); 3,00/*br. s*, 3 H, auswaschbar mit D<sub>2</sub>O (H<sub>2</sub>N-C(3), HO-C(2)); 2,62/*d* × *q* (*J* = 6 und 6), 1 H (H-C(3)); 1,10/*d* (*J* = 6), 3 H und 1,01/*d* (*J* = 6), 3 H (H<sub>3</sub>C-C(3), H<sub>3</sub>C-C(2)). - MS. 89/2 (*M*); 74/13 (*M*-ClH<sub>2</sub>); 56/22 (*M*-CH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O); 44/100 (*M*-HOCHCH<sub>3</sub>).

5.3. erythro-3-Amino-2-butanol (**16**). Bereitet (59%) nach [20], aber aus rac. trans-2,3-Dimethyl-oxiran (**14**), Sdp. 61°/10 Torr, Smp. 46-47° (nach [25]: Smp. 37°). - NMR. (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3,73/*d* × *q* (*J* = 3 und 6), 1 H (H-C(2)); 2,98/*d* × *q* (*J* = 3 und 6), 1 H (H-C(3)); 2,36/*br. s*, 3 H, auswaschbar mit D<sub>2</sub>O (H<sub>2</sub>N-C(3), HO-C(2)); 1,18/*d* (*J* = 6), 3 H und 1,11/*d* (*J* = 6), 3 H (H<sub>3</sub>C-C(2), H<sub>3</sub>C-C(3)). - MS.: 89/2 (*M*); 74/6 (*M*-CH<sub>3</sub>); 56/12 (*M*-CH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O); 44/100 (*M*-HOCHCH<sub>3</sub>).

5.4. threo-3-Hydrazino-2-butanol (**17**). Bereitet (59%) nach [21] aus reinem cis-2,3-Dimethyl-oxiran (**13**) und Hydrazinhydrat, Sdp. 85°/0,5 Torr. - NMR. (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4,00/*br. s*, 4 H, auswaschbar mit D<sub>2</sub>O (HO-C(2), H<sub>2</sub>NNH-C(3)); 3,63/*d* × *q* (*J* = 8 und 6), 1 H (H-C(2)); 2,57/*d* × *q* (*J* = 8 und 6), 1 H (H-C(3)); 1,21/*d* (*J* = 6), 3 H und 1,05/*d* (*J* = 6), 3 H (H<sub>3</sub>C-C(2), H<sub>3</sub>C-C(3)).

5.5. erythro-3-Hydrazino-2-butanol (**18**). Bereitet (71%) nach [21] aus reinem trans-2,3-Dimethyl-oxiran (**14**) und Hydrazinhydrat, Sdp. 85°/0,5 Torr. - NMR. (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3,95/*d* × *q* (*J* = 3 und 6), 1 H (H-C(2)); 3,60/*br. s*, 4 H, auswaschbar mit D<sub>2</sub>O (HO-C(2), H<sub>2</sub>NNH-C(3)); 2,65/*d* × *q* (*J* = 3 und 6), 1 H (H-C(3)); 1,10/*d* (*J* = 6), 3 H und 0,94/*d* (*J* = 6), 3 H (H<sub>3</sub>C-C(2), H<sub>3</sub>C-C(3)).

5.6. Umsetzung von threo-3-Hydrazino-2-butanol (**17**) mit Phthalimid (**23**). Suspension aus 460 mg (4,4 mmol) **17** und 640 mg (4,4 mmol) **23** in 10 ml Äthanol 48 Std. bei RT.. Filtration von 241 mg (38%) zurückgewonnenem Phthalimid (**23**), Smp. 228-230°, IR. identisch. Filtrat bei 30°/11 Torr zur Trockne eingedampft und Rückstand, suspendiert in Toluol/Essigester 1:1, an 30 g Kieselgel chromatographiert. Eluierung mit Toluol/Essigester 1:1 (500 ml) und Essigester (100 ml); total 83 F-faktionen à ca. 18 ml.

Aus Fraktionen 8-14: 105 mg (16%) zurückgewonnenes Phthalimid **23**, Smp. 231-233°, IR. identisch. Aus Fraktionen 15-28: 191 mg (18,5%) threo-3-Phthalimido-amino-2-butanol (**9**), kristallisiert aus Hexan/Aceton 4:1 in schwach gelblichen Nadeln, Smp. 106°, identisch nach IR. und NMR. mit dem in Exper. 4.1 beschriebenen Material.

<sup>11)</sup> Wir danken Herrn stud. chem. A. Isenring für Mithilfe bei diesen Experimenten.

Aus Fraktionen 42-80: 226 mg (22%) threo-3-(*N,N'*-phthaloylhydrazino)-2-butanol (**19**), kristallisiert aus Hexan/Benzol 1:2 in farblosen Kristallen, Smp. 139-141°. - IR. (KBr): 3400-2600 *m*, br. (OH); 3250 *m*, br. (NH); 2990 *m*; 2970 *m*; 2940 *m*; 2880 *w*; 1645 *m* (Phthaloyl-CO, Amid I); 1621 *m* (Aryl); 1580 *s* (Phthaloyl-CO, Amid II); 1500 *m*; 1460 *m*. - NMR. (100 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): 11,0 *br. s*, 1 H (HN-Phthaloyl); 8,4-8,2/*m*, 1 H und 8,1-7,8/*m*, 3 H (Phthal-H); 4,90/*d* × *q* (*J* = 8 und 7), 1 H (H-C(2)); 3,99/*d* × *q* (*J* = 8 und 6,5), 1 H (H-C(3)); 3,60/*br. s*, > 1 H (HO-C(2) und H<sub>2</sub>O aus dem Lösungsmittel); 1,28/*d* (*J* = 7), 3 H (H<sub>3</sub>C-C(2)); 1,20/*d* (*J* = 6,5), 3 H (H<sub>3</sub>C-C(3)). - NMR. (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): *ca.* 10,0/*br. s*, 1 H, auswaschbar mit D<sub>2</sub>O (HN-Phthaloyl); 8,5-8,3/*m*, 1 H und 8,0-7,6/*m*, 3 H (Phthal-H); *ca.* 7,5/*br. s*, 1 H, auswaschbar mit D<sub>2</sub>O (HO-C(2)); 5,16/*d* × *q* (*J* = 5 und 7), 1 H (H-C(2)); 4,17/*d* und *q* (*J* = 5 und 6,5), 1 H (H-C(3)); 1,47/*d* (*J* = 7), 3 H (H<sub>3</sub>C-C(2)); 1,33/*d* (*J* = 6,5), 3 H (H<sub>3</sub>C-C(3)). - MS.: 234/1 (*M*); 189/66 (*M* - HOCHCH<sub>3</sub>); 163/22; 148/35; 130/100; 104/27 (C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O); 102/21; 76/27 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 44/47; 43/37; 42/26 (NCHCH<sub>3</sub>). C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (234,25) Ber. C 61,52 H 6,02 N 11,96% Gef. C 61,47 H 6,07 N 11,87%

70 stdg. Kochen äquimolarer Mengen von **17** und **23** in Äthanol bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung ergab 23% zurückgewonnenes **23**, 8% **9** und 66% **19**, jeweils isoliert und identifiziert wie oben beschrieben.

5.7. Umsetzung von erythro-3-Hydrazino-2-butanol (**18**) mit Phthalimid (**23**). Aus 450 mg (4,3 mmol) **18** und 630 mg (4,3 mmol) **23** wie in Exper. 5.6. beschrieben: zunächst 248 mg (39%) Phthalimid (**23**) abfiltriert und dann Chromatographie des Materials aus dem Filtrat. Eluierung mit Toluol/Essigester 6:4 (500 ml) und Essigester/Aceton 9:1 (1000 ml); total 85 Fraktionen à *ca.* 17 ml.

Aus Fraktionen 7-14: 95 mg (15%) zurückgewonnenes Phthalimid (**23**). Aus Fraktionen 15-27: 181 mg (18%) erythro-3-Phthalimido-amino-2-butanol (**10**), kristallisiert aus Hexan/Aceton 4:1 in farblosen Nadeln, Smp. 98°, identisch nach IR. und NMR. mit dem in Exper. 4.2. beschriebenen Material.

Aus Fraktionen 30-65: 251 mg (25%) erythro-3-(*N,N'*-phthaloylhydrazino)-2-butanol (**20**), kristallisiert aus 96proz. Äthanol in farblosen körnigen Kristallen, Smp. 212-214°. - IR. (KBr): 3450-2550 *m*, br. (OH); 3200 *m*, br. (NH); 2985 *m*; 2965 *m*; 2937 *m*; 1642 *m* (Phthaloyl-CO, Amid I); 1620 *m* (Aryl); 1570 *s* (Phthaloyl-CO, Amid II); 1501 *m*; 1460 *m*; 1430 *m*. - NMR. (100 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): 11,3/*br. s*, 1 H, auswaschbar mit D<sub>2</sub>O (HN-Phthaloyl); 8,4-8,2/*m*, 1 H und 8,05-7,65/*m*, 3 H (Phthal-H); 4,85/*d* × *q* (*J* = 8 und 6,5), 1 H (H-C(2)); *ca.* 4,7/*br. s*, 1 H, auswaschbar mit D<sub>2</sub>O (HO-C(2)); 3,98/*d* × *q* (*J* = 8 und 6), 1 H (H-C(3)); 1,47/*d* (*J* = 6,5), 3 H (H<sub>3</sub>C-C(2)); 1,07/*d* (*J* = 6), 3 H (H<sub>3</sub>C-C(3)). - MS.: 234/5 (*M*); 189/100 (*M* - HOCHCH<sub>3</sub>); 163/33; 148/26; 130/62; 105/8; 104/11; 102/16; 76/14 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 42/27 (NCHCH<sub>3</sub>).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (234,25) Ber. C 61,52 H 6,02 N 11,96% Gef. C 61,85 H 6,07 N 12,09%

72stdg. Kochen äquimolarer Mengen von **18** und **23** in Äthanol bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung ergab 22% zurückgewonnenes **23**, 8% **10** und 67% **20**, jeweils isoliert und identifiziert wie oben beschrieben.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] L. Hoesch & A. S. Dreiding, *Helv.* 58, 980 (1975).
- [2] L. Hoesch & A. S. Dreiding, *Chimia* 23, 405 (1969).
- [3] G. T. Tisue, S. Linke & W. Lwowski, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 6303 (1967).
- [4] W. Lwowski, *Angew. Chem.* 79, 922 (1967).
- [5] A. G. Anastassiou, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 5512 (1965); *ibidem* 90, 1527 (1968).
- [6] R. S. Atkinson & C. W. Rees, *Chem. Commun.* 1967, 1230; *J. chem. Soc. (C)* 1969, 772.
- [7] R. A. Abramovitch & S. R. Challand, *J. chem. Soc., Chem. Commun.* 1972, 1160.
- [8] W. Dornfeldt, unveröffentlichte Resultate, zitiert nach D. M. Lemal, 'Aminonitrenes (1,1-Diazenes)' in W. Lwowski (ed.), 'Nitrenes' S. 345-403, Interscience Publ. New York - London - Sydney - Toronto 1970.
- [9] S. J. Brois, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 1079 (1970); B. V. Joffe & E. V. Koroleva, *Tetrahedron Letters* 1973, 619.
- [10] L. J. Hayes, F. P. Billingsley, II & C. Trindle, *J. org. Chemistry* 37, 3924 (1973).
- [11] N. C. Baird & R. F. Rarr, *Canad. J. Chemistry* 51, 3303 (1973); G. Wagnière, *Theoret. chim. Acta* (Berlin) 37, 269 (1973).
- [12] D. J. Anderson, T. L. Gilchrist, D. C. Horwell & C. W. Rees, *J. chem. Soc. (C)* 1970, 576.

- [13] *D. J. Anderson, T. L. Gilchrist, D. C. Horwell & C. W. Rees*, Chem. Commun. 1969, 146; *L. A. Carpino & R. K. Kirkley*, J. Amer. chem. Soc. 92, 1784 (1970); *L. Hoesch & A. S. Dreiding*, Chimia 26, 629 (1972); *R. S. Atkinson & R. Martin*, J. chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 386; *H. Person, C. Fayat, F. Tonnard & A. Foucaut*, Bull. Soc. chim. France 1974, 635.
- [14] *D. Felix, R. K. Müller, U. Horn, R. Joos, J. Schreiber & A. Eschenmoser*, Helv. 55, 1276 (1972).
- [15] *D. J. Anderson, T. L. Gilchrist & C. W. Rees*, Chem. Commun. 1969, 147; J. chem. Soc., Perkin I 1973, 550.
- [16] *D. W. Jones*, Chem. Commun. 1971, 1130; J. chem. Soc., Perkin I 1972, 225; *ibidem* 1972, 2728.
- [17] *D. J. Anderson, D. C. Horwell, E. Stanton, T. L. Gilchrist & C. W. Rees*, J. chem. Soc., Perkin I 1972, 1317.
- [18] *R. S. Atkinson*, Chem. Commun. 1968, 676.
- [19] *M. H. Gianni, E. L. Stogryn & C. M. Orlando, jr.*, J. phys. Chemistry 67, 1385 (1963).
- [20] *F. H. Dickey, W. Fickett & H. J. Lucas*, J. Amer. chem. Soc. 74, 944 (1952).
- [21] *G. Gever*, J. Amer. chem. Soc. 76, 1283 (1954).
- [22] *J. Sicher & M. Tichý*, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 23, 2081 (1958).
- [23] *H. D. K. Drew & H. H. Hatt*, J. chem. Soc. 1937, 16.
- [24] *D. J. Pasto & C. C. Cumbo*, J. org. Chemistry 30, 1271 (1965).
- [25] *A. R. Graham & A. F. Millidge*, Brit. Patent 710.861, 23. Juni 1954, zitiert nach Chem. Abstr. 49, 11689 d (1955).

## 219. The Crystal and Molecular Structures of Two Acid-Catalysed Rearrangement Products of Taxochinon

by **Hans Peter Weber**<sup>a)</sup>, **Trevor J. Petcher**<sup>a)</sup>, **Marcel Hensch**<sup>b)</sup>  
and **Conrad Hans Eugster**<sup>b)</sup>

a) Sandoz Ltd., Pharmaceutical Division, Chemical Research, Basel, Switzerland

b) Institute of Organic Chemistry, University of Zürich, Rämistrasse 76, 8001 Zürich, Switzerland

(26. VI. 75)

*Zusammenfassung.* Die Strukturen von zwei säurekatalysierten Umlagerungsprodukten von Taxochinon (**1**) wurden kristallographisch bestimmt: Die eine Verbindung stellte sich als ein 20 (10 → 9) *abeo*-Abietan (**2**) heraus, die andere als ein achirales Phenalcnon (**3**). Die Abietanverbindung, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>, kristallisiert in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> mit 4 Molekeln in der Zelle und wurde mit 879 signifikanten Reflexionen bis R = 0,032 verfeinert. Die Phenalcnonverbindung, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, kristallisiert in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c mit 12 Molekeln in der Zelle und wurde mit 1823 signifikanten Reflexionen bis R = 0,058 verfeinert.

*Summary.* The structures of two acid catalysed rearrangement products of taxochinone (**1**) have been determined by X-ray analysis. One of the products turned out to be a 20 (10 → 9) *abeo*-abietane (**2**), the other an optically inactive phenalcnone (**3**). Crystals of the former compound, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>, belong to space group P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> with four molecules per cell and the structure was refined with 879 significant reflexions to R = 0.032. Crystals of the latter compound, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, belong to space group P2<sub>1</sub>/c with 12 molecules per cell and the structure was refined with 1823 significant reflexions to R = 0.058.

As described in the preceding paper [1] the treatment of taxochinon (**1**) with sulfuric acid at 0° leads to three rearrangement products of which **2** and **3** (**4** and **5** in [1]) were submitted to X-ray analysis to establish their respective structures. The rearrangement of **1** to **2** was expected from spectral investigations; the formation of the optically inactive compound **3**, however, exhibits an unprecedented ring fusion [1]. The absolute configuration of **2** could not be established by X-ray measurements